

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-180506

(43)Date of publication of application : 22.10.1983

---

(51)Int.Cl.

C08F 8/32

---

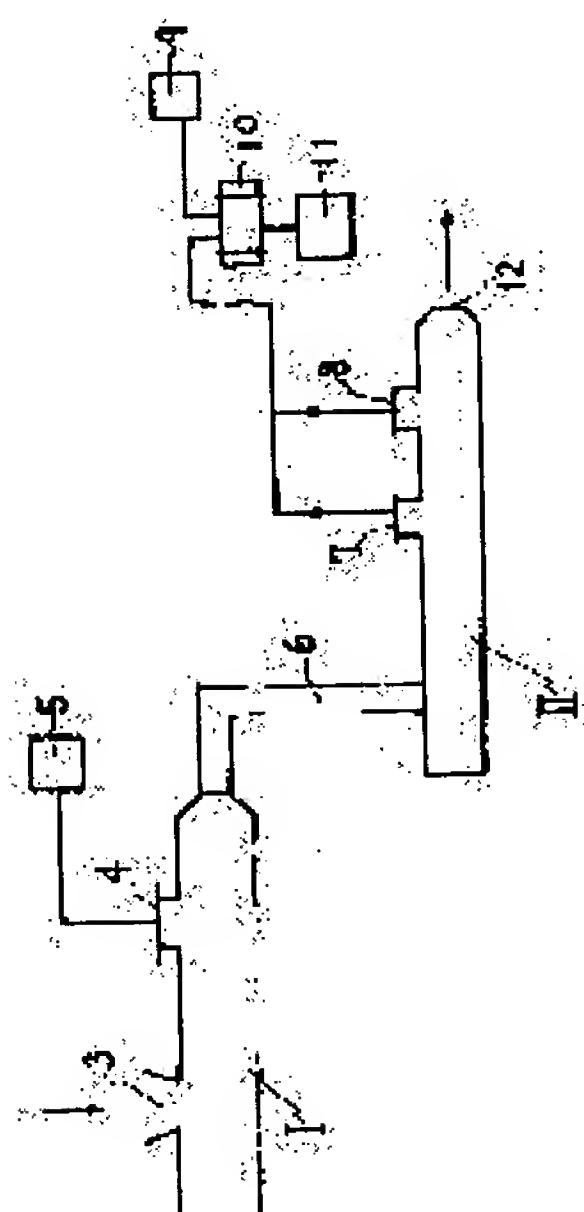
(21)Application number : 57-064433 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing :

16.04.1982 (72)Inventor : OTANI IKUJI  
SATO KANAME  
WATANABE AKIHIRO

---

## (54) CONTINUOUS MODIFICATION OF RESIN



### (57)Abstract:

PURPOSE: To carry out the continuous production of an imidecontaining resin having a good color and excellent heat resistance, by adding an amine to a specified resin composition molten by heating in an inert gas atmosphere and then removing water and an excessive amine.

CONSTITUTION: A resin composition prepared by adding 0W30pts.wt. rubber, butadiene content  $\geq 70\text{wt\%}$ , to 100pts.wt. copolymer comprising 2W50wt% maleic anhydride, 50W98wt% aromatic vinyl compound and 0W48wt%

at least one different unsaturated compound is fed from a feed inlet 3 into an extruder to which a sufficient quantity of an inert gas is supplied and molten by heating at 150W 250°C. Then, an amine in an amount at least equivalent to that of maleic anhydride is added from a storage tank 5 through a feed inlet 4. Then, this mixture is held within a conduct 6 for 5W30min and led to an extruder II evacuated by a vacuum pump 9 through vents 7 and 8 and water and an excess amine are passed via a heat-exchanger 10 and recovered in a tank 11, and an imide-containing resin composition is discharged through a nozzle 12.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭58—180506

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 8/32

識別記号

庁内整理番号  
7308—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)10月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤ 樹脂の連続的変性方法

② 特 願 昭57—64433

② 出 願 昭57(1982)4月16日

⑦ 発明者 大谷郁二

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

⑦ 発明者 佐藤要

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

⑦ 発明者 渡辺昭広

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

⑦ 出願人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1

番2号

⑦ 代理人 弁理士 星野透

明細書

1. 発明の名称

樹脂の連続的変性方法

2. 特許請求の範囲

(1) 無水マレイン酸2~50重量%，芳香族ビニル化合物50~98重量%，および他の1種以上の不飽和化合物0~48重量%からなる共重合体100重量部に対し、20重量%以上がブタジエンからなるゴム0~30重量部を含有する樹脂組成物をイミド体含有の樹脂組成物に変性するにおいて、密閉ガスや不活性ガス雰囲気下でまず該樹脂組成物を加熱溶解し、アミン類を無水マレイン酸量に対し、当量以上添加した後、その状態を5~30分間保持し、しかる後に水および過剰のアミン類を減圧除去することを特徴とする連続的変性方法。

(2) 他の1種以上の不飽和化合物が、アクリロニトリル、メタクロロニトリル、メタクリル酸メチルのいずれか、又はそれらの組合せである特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イミド誘導体含有の共重合体もしくは該共重合体を含有する組成物の製造方法に関するものである。

芳香族ビニル化合物とマレイミド又はN置換マレイミドとの共重合体は、高い耐熱性を有する為に、弱電部品や自動車内装材として重要な樹脂となっている。一方該マレイミド共重合体は種々の他の樹脂とのブレンドにおいて良好な相溶性を有し、その用途はますます広がりつつある。

ところがこの様に非常に有用なマレイミド共重合体の製造方法については多くの問題を有し、工業的規模に至っていない。たとえば該共重合体の最も一般的な製法は、芳香族ビニル化合物、例えばステレンとマレイミドやN-フェニルマレイミド単量体の相互直接共重合であつて古くから知られている。ところが、これらのマレイミド単量体も無水マレイン酸と同様に芳香族ビニル化合物に対して、通常1:1の交互直重合体を与えやすく同時に生成共重合体の分子量も低いもので、機械

的強度の点で不満足なものである。非等モル共重合体で組成の均一な共重合体を得る方法としては、特開昭54-93091号公報に記載があるとおり、ステレン等の芳香族ビニル化合物が重合するにつれて、イミド体を徐々に混入する方法が一般的である。これら重合方法に伴う種々の技術については、無水マレイン酸の場合と著しく類似している。最も大きな相違点は無水マレイン酸が安価な化学品として容易に入手出来るに反し、マレイミド類は一般の商品として市販されていない事である。無水マレイン酸を原料として、各種N置換マレイミドの合成法については、多くの手法が提案されているが、いずれも操作が単純でなく、副原料費が高価であり、更に反応収率についても今一つ高くない。かかる理由により、多くの研究がなされているにもかかわらず、各種N置換マレイミド単量体が工業的規模で生産、販売されるに至っていない。

従つてまず芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸の共重合体を得て、しかる後にイミド誘導体含

有の共重合体に変性する方法がより容易で一般的なものとなつてている。

例えば、特公昭56-39651号公報や米国特許第3,998,907号明細書には水中にステレン/無水マレイン酸共重合体を分散させ、そこに水性アンモニアもしくはアミン類を導入し、水性懸濁状態で反応させることにより、ステレン/マレイミドおよびステレン/N-置換マレイミド共重合体を得る方法が開示されている。しかしこの方法では、反応後の粒状の共重合体は多量のアミン類や水を含有しているため、そのままでは製品としての樹脂原料とはなり得ず、脱気装置を有した装置で揮発分を除去しなくてはならない。更にこの変性方法はバッチ方式であり、工業化の点で必ずしも有利なものといえない。懸濁水中にはアンモニアやアミン類が格存し、臭気等取扱いの上で問題が多い。

かくのごとくマレイミドおよびN置換マレイミド共重合体はその広い用途が望めるにもかかわらず製法が複雑な為に工業的規模で生産されるに

至つていなかつた。

以上に鑑み、本発明者らは鋭意研究の結果、色調が良好で、耐熱性が一段と高い高品質のイミド体含有組成物を、工業的に有利に得る方法を見出した。

即ち、本発明は、無水マレイン酸2~50重量%、芳香族ビニル化合物50~98重量%、および他の1種以上の不飽和化合物0~48重量%からなる共重合体100重量部に対し、2%重量%以上がブタジエンからなるゴム0~30重量部を含有する樹脂組成物をイミド体含有の樹脂組成物に変性するにおいて、窒素ガスや不活性ガス雰囲気下でまず該樹脂組成物を加熱溶融し、アミン類を無水マレイン酸量に対し、当量以上添加した後、その状態を5~30分間保持し、しかる後に水および過剰のアミン類を減圧除去することを特徴とする連続的変性方法に関するものである。

本発明の第1の特徴は、非水系の一段階の連続製造プロセスにあり、製造コストは著しく低減される。第2の特徴は溶融状態での化学反応である

が、150~200°Cと比較的低温で、かつ反応を5~30分と短時間に終えてもイミド化収率は高く、変色度の少ない樹脂が得られることである。第3の特徴はイミド化反応の結果生ずる水が、減圧脱気部で蒸発除去される際に、残存アミン類や残存共重合体モノマーの除去を促進させる働きをすることにある。この結果、残存物が著しく減少することにより、耐熱性の一段と向上した高品質の変性物が得られる。第4の特徴は添加するアミン類は出発樹脂中に結合された無水マレイン酸量に対し当量以上、即ち過剰重加えるが、余剰のアミン類は減圧脱気部で全量回収され、水分の分離後そのまま再使用出来る。原材ロスはおどろく程少い。第5の特徴は、すべて安価入手出来る原材料を用いることである。出発原料である無水マレイン酸含有の樹脂は市販されているものはそのまま使用出来、又他の種々の共重合体については公知の手法で製造することが出来る。以上のごとく単純でコスト的に有利な製造方法により、用途の広い樹脂を高品質で供給できることになる。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる共重合体中の芳香族ビニル化合物は、ステレン、ローメチルステレン、ビニルトルエン、エチルステレン、イソブロピルステレン、ターシヤリーブチルステレン、クロロステレン、シクロロステレン等であるが、ステレンが最も一般的である。即ちステレン-無水マレイン酸共重合体が基本的なものである。この場合無水マレイン酸が2~5の重量%、従つてステレンが50~98重量%のものが好ましい。無水マレイン酸が2重量%未満ではたとえイミド化を行つても耐熱性の高いものは望めない。無水マレイン酸含量が5の重量%を超えるものは溶融するのに高温が必要となり、色調の良好なイミド化物が得られなくなる。

更に1種以上の不飽和化合物を加えた多元共重合体を用いる場合もある。ステレン-無水マレイン酸共重合体は耐熱性の高い樹脂であつてイミド体に変性されると更に耐熱性は高くなるが、機械的強度、及び耐薬品性では不満足な場合がある。

アンモニアガス、アンモニア水を含め第一級アミン及びその水溶液が使用可能である。例えばメチルアミン、エチルアミン、ノルマルプロピルアミン、イソブロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、セカンタリーブチルアミン、ベンチルアミン、イソベンチルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシリルアミン、オクチルアミン、ステアリルアミンなどである。又2-メトキシエチルアミンや3-メトキシプロピルアミンの様なアルコキシアルキルアミンも用いることが出来る。芳香族アミンとしては、アニリン、オルト-トルイジン、2,4,6-トリクロロアニリン、4-ニトロ-2-トルイジン、アルフアナフチルアミン、ベータ-ナフチルアミン、2-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-エトキシアニリン、4-エトキシアニリンなどである。アリルアミン、ベンジルアミン、D-およびL-アルファ-フェネチルアミン、ベータ-フェネチルアミンなどによるイミド化体も本発明の方法により有効に製造される。ユージ

この点を改良するために、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル等の不飽和化合物を導入した多元共重合体を用いる。ステレン-無水マレイン酸-アクリロニトリル三元共重合体、ステレン-無水マレイン酸-メタクリル酸メチル三元共重合体、ステレン-無水マレイン酸-メタクリロニトリル三元共重合体、ステレン-無水マレイン酸-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル四元共重合体、ステレン-無水マレイン酸-アクリロニトリル-メタクリロニトリル-メタクリル酸メチル五元共重合体などいずれも機械的強度や耐薬品性の優れた耐熱性樹脂であつて、本発明の方法により更に耐熱性の高められたイミド体含有樹脂に変性される。一般に無水マレイン酸とアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの間には高温に放置すると相互に反応が生じ、架橋体が生成し、その結果流動性が低下するが、本発明の方法によれば極めて熱安定性の良い樹脂に変化する。

イミド体に変性するために用いるアミン類は、

エチルアミノエチルアミンのようなポリアミン類やイソブロパノールアミンのようなヒドロキシルアミン類も使用できる。

耐熱性樹脂の耐衝撃性を増加させる手段としては、上記無水マレイン酸含有共重合体をマトリックス部とし、ブタジエンを主体とするゴムを直徑が0.1~10ミクロンの球状体として分散させる方法が一般的である。このゴム球状体が耐衝撃性の効果を示すためには、マトリックス部との相容性が必須条件であつてその為に分散相のゴム球状体表面にはマトリックス部と相容性のある共重合体をグラフトさせる。このようにして得られる樹脂組成物も本発明の方法でイミド体含有物に変性することにより、耐衝撃性を保持し、一啟と耐熱性と熱安定性が向上する。この場合耐衝撃性を増加させる目的で用いられるゴムは、アルキルリチウム系触媒で重合されたポリブタジエン、ハイシスボリブタジエン、及びブタジエンが20重量%以上含有されている重合体が好ましい。ブタジエンがステレンやアクリロニトリル等と共に重合した

ゴムにおいて、ブタジエンがフロ重量%未満となると、原料及びイミド化された樹脂組成物の耐衝撃性は著しく低下する。

かかるゴムはマトリックス部の耐熱性共重合体100重量部に対し、30重量部以下で使用されることが好ましい。30重量部を超えると、樹脂の曲げ弾性率が低下し、実用的な耐熱性が低下する。

本発明の樹脂変性方法において樹脂加熱溶融及びアミン類との混練を行う手段としては、ミキシングロール、プラベンダー、パンパリーミキサー及び単軸又は2軸スクリュータイプ押出機など、種々の手段が単独で又は組合わせにより用いることが出来るが、押出機による方法が最も一般的なプロセスといえる。

まず変性原料である無水マレイン酸含有共重合体及び樹脂組成物を加熱溶融する場合、充分に窒素ガスや不活性ガスを供給し、酸素を出来るかぎり除去することが、変色度の小さいイミド化物を得る上で必要である。添加されるアミン類も出来

るかぎり酸素を除去することが望ましい。

添加されるアミン類の量は無水マレイン酸量と等モル量ではイミド化率は不満足である。通常2~3倍モル量を添加する。更に大過剰のアミン類を添加すれば、益々イミド化率は向上するが、生成イミド化物の色調が悪化していく。

添加されたアミン類と混合される加熱溶融樹脂の温度は150℃以上250℃以下が一般的であるが150~200℃が特に好ましい。高温程イミド化反応は速く進行するが、変色度も大きい。150℃以下では樹脂の溶融粘度が著しく増加し、アミン類との混練が不充分となる。

溶融樹脂とアミン類が混練された後、その状態の保持時間がイミド化反応率に関係がある。長時間保持すればそれだけイミド化反応の収率も向上するが、実質的に80モル%以上の無水マレイン酸がイミド化する事により、多くの目的は達成される事実から、該保持時間は5~30分間が多い。30分以上ではイミド化物の変色度が大きく、5分以下ではイミド化反応率が不充分となる。

イミド化反応終了後、出来るかぎりの高真空装置で、水及び未反応のアミン類、更に樹脂中に存在していた残存モノマー類を除去することが必要である。上記物質の残存量が多ければ、それだけ生成したイミド化物の変色度が大きくなる。真空室の真圧度は30Torr以下が好ましい。

以下に、本発明を一層明確化する為に、実施例を挙げて説明するが、本発明は実施例により範囲を制限されるものではない。

まずイミド化変性する出発原料樹脂として5種のステレン-無水マレイン酸を主体とする樹脂を準備した。原料樹脂A、B、CはそれぞれARCO社から市販されている、ダイラーク232、ダイラーク332、ダイラーク350である。

#### 原料樹脂Dの製法

ステレンク5重量%、無水マレイン酸/5重量%、アクリロニトリル/10重量%の比率で合計100重量部を準備する。メチルエチルケトン20重量部、ターシヤリードデシルメルカプタン0.1重量部、1.1-ビス(ターシヤリープチルバ

-オキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.03重量部を混合したものを作製し、1.0kg/hの速度でまず第1段反応器に連続して供給する。この第1段反応器は内容積が2.5Lの完全混合型のものである。重合温度は120℃であった。第1段反応器より出てくる重合液は固体分4/重量%を含有しているが、その液は直ちに第2段反応器へ連続して供給される。第2段反応器は内容積が1.3LのL/D=5の層流型のものである。重合温度は上段が130℃、下段が140℃であった。重合反応液を連続して取り出しが、その一部を抜き出したところ固体分は50重量%であった。従つて重合転化率は63重量%である。連続して取り出された重合反応液は直ちに210℃、15mmHgの真空室に送り込み、未反応モノマー類や溶剤を分離後、真空室の底からスクリュータイプ押出機方式にて排出される。得られた共重合体はステレン-無水マレイン酸-アクリロニトリルの三元共重合体であることを確認した。詳細は表-1に記す。

## 新規樹脂の製法

ポリブタジエンラテックスを用い既知の方法で乳化重合によりゴム分60重量%のA B S樹脂ラバーコンセントレートをつくる。樹脂部の組成はステレン20重量%、アクリロニトリル30重量%である。このA B Sラバーコンセントレート30重量%と先に製造した原料樹脂D（ステレン-無水マレイン酸-アクリロニトリル三元共重合体）20重量%を2軸押出機を用い混練した。結果として得られたものが、耐衝撃性ステレン-無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体であり原料樹脂Eとする。詳細は表-1にまとめる。

表-1において無水マレイン酸含量は中和滴定により、アクリロニトリル含量は赤外分光光度計により求めた。原料C及びE中のゴム含量は赤外分光光度計及び熱分解ガスクロマトグラフィーを用い定量した。

マトリックス部組成 (重量%)	ゴム含量		ビカツト軟化温度 ℃	アイソツト耐摩耗度 kg/cm <sup>2</sup> /50g付
	ステレン	無水マレイン酸		
A	9.1	0	121	1.5
B	6.5	0	133	1.5
C	6.5	0	130	6.5
D	6.2	1.4	146	1.3
E	6.0	1.6	142	1.1

第1図は本発明に基づく樹脂の連続的変性方法を実施する為の装置の流れの一例である。1は第一押出機で、3はその原料樹脂供給口である。3へは充分に窒素ガスが供給される。4はアミン類の供給口であり、5よりポンプでアミン類が供給される。6は自由に長さと管サイズを変更でき必要な温度に保温できる二重管からなる導管である。7は第二押出機で、7、8はそのペントロ口であり、真空ポンプ9により減圧とされる。ペントロ7、8より分離されたアミン類や水は熱交換器10により凝縮され、タンク11に回収される。第二押出機12のノズル口13から生成樹脂が連続して得られる。

以下に実施例を示す。

(以下余白)

## 実施例-1

第1図に示す第一押出機1にターボ单軸押出機を用い、原料樹脂を20kg/Hの速度で供給した。2よりオルトートルイジンを5.9kg/Hの速度で供給した。第一押出機出口の溶融ポリマー温度は195℃であった。導管6は内管が2インチ（外径基準）、外管が3インチ（外径基準）の二重管で、200℃の加熱油で加熱した。導管6の長さは溶融ポリマーの平均滞留時間が15分となる様にした。第二押出機2にはターボの二軸押出機を用い、ペントロ7は1.5Torr、ペントロ8は3Torrに減圧した。ノズル13より得られた溶融樹脂はストランド状に冷却しカッターによりペレット状にした。得られた樹脂をA-1とする7、8から分離されたオルトートルイジンはドラム11に回収され、水分を分離後再び供給液とした。イミド化收率は赤外分光光度計で定量したところ93モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

## 実施例-2

実施例-1のオルトートルイジンに代つてアニ

リンを $4.6 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した他は、実施例-1と同じである。得られた樹脂A-2のイミド化収率は赤外分光光度計で定量したところ90モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

#### 実施例-3

実施例-1のオルトートルイジンに代つてシクロヘキシリアミンを $4.8 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した他は、実施例-1と同じである。得られた樹脂A-3のイミド化収率は95モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

#### 実施例-4

実施例-1の原料Aに代つて原料Bを $20 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した。一方オルトートルイジンは $6.6 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した。その他の条件は実施例-1と同じである。得られた樹脂B-1のイミド化収率は86モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

#### 実施例-5

実施例-1の原料Aに代つて原料Cを $20 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した。一方アミンとしてアニリンを

$5.0 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した。その他の条件は実施例-1と同じである。得られた樹脂C-1のイミド化収率は83モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

#### 実施例-6

実施例-1の原料Aに代つて原料Dを $20 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で、一方アミンとしてアニリンを $9.1 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した。その他の条件は実施例-1と同じである。得られた樹脂D-1のイミド化収率は90モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

#### 実施例-7

原料樹脂Dと実施例-6で得られた樹脂D-1について、熱安定性試験を実施した。上記2種の樹脂を $260^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ Torr}$ の真空加熱炉に入れ。その後、1時間毎にサンプルを真空加熱炉より取り出し、 $230^\circ\text{C}$ 、 $3.8 \text{ kg}$ 荷重の条件でメルトフローインデックス(MFI)を測定した。結果を表-3に記す。

#### 実施例-8

実施例-1の原料Aに代つて原料樹脂Bを $20 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で、一方アミンとしてアニリンを $6.5 \text{ kg}/\text{H}$ の速度で供給した。その他の条件は実施例-1と同じである。得られた樹脂B-1のイミド化収率は91モル%であった。その他の物性は表-2に記す。

表-2の実施例で示す様に、本発明の工業的方法で得られるイミド化変性樹脂は良好な色調を保持し、耐熱温度が一段と高められたものである。又表-3に示した実施例より、得られたイミド化変性樹脂は熱安定性が改善されている。

表-2中のピカット軟化温度の測定はASTM D-1525に基づいた。色調は射出成形試験片を観察したものである。

(以下余白)

樹脂記号	A	A-1	A-2	A-3	B	B-1	C	C-1	D	D-1	E	E-1
無水マレイン酸含量 重量%	9	-	-	-	1.5	-	1.5	-	2.4	2.0	-	-
使用アミン	-	-	オルト トルイジン	シクロ シリアミン	-	オルト トルイジン	-	アニリン	-	アニリン	-	91
イミド化収率 モル%	-	93	90	95	-	86	-	83	-	90	-	-
ピカット軟化温度 ℃	121	129	126	126	133	137	130	134	149	153	142	146
色調	無色	淡黄色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	白色	淡黄色	白色	淡黄色

表-2

表-3 スチレン-無水マレイン酸-アクリロニト  
リル共重合体のイミド化による熱安定化  
260°C、10Torrの真空加熱炉滞留後のMFI値

真空加熱炉滞留時間	ブランク	1時間後	2時間後	3時間後
樹脂D	9.3	5.1	0.8	流動せず
樹脂D-1	10.1	10.9	9.9	9.5

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に基づく樹脂の連続的変性方法を実施する為の装置の概要の1例を示すものである。

特許出願人 旭ダウ株式会社

代理人弁理士 星野透

第1図

